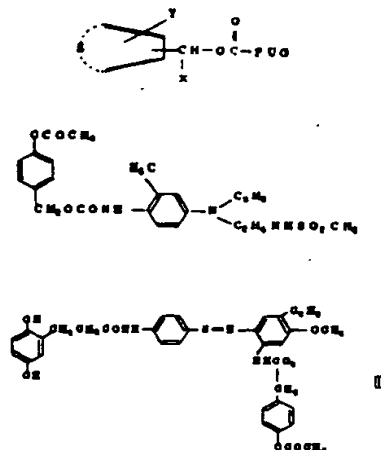


(34) PHOTSENSITIVE SILVER HALIDE MATERIAL

(11) 58-1140 (A) (43) 6.1.1983 (19) JP
(21) Appl. No. 56-99348 (22) 25.6.1981
(71) KONISHIROKU SHASHIN KOGYO K.K. (72) SATORU KAWAKATSU(2)
(51) Int. Cl.³ G03C1/06,G03C7/00,G03C7/30

PURPOSE: To reduce the occurrence of desensitization, fogging, a reduction in the maximum density or staining in a photosensitive silver halide material contg. a precursor of a photographic reagent during storage by adding a photographic reagent blocked by a specified blocking group which is easily cleaved under alkaline conditions.

CONSTITUTION: A precursor compound (blocked photographic reagent) represented by general formula I (where PUG is a photographically useful residue), e.g., the compound of formula II or III has high stability during the storage of a photosensitive material and exerts no unfavorable influence on the material, and it cleaves easily the blocking group under conditions during processing. For example, a photosensitive material contg. a precursor compound of an aromatic primary amine color developing agent has high color developing density and undergoes slight fogging, and since the precursor is made colorless by treatment with an activator, the photosensitive material has no residual color after the treatment, and the untreated material has superior shelf stability.

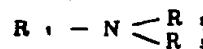


(54) RECORDING BODY

(11) 58-1141 (A) (43) 6.1.1983 (19) JP
(21) Appl. No. 56-99417 (22) 26.6.1981
(71) TOPPAN INSATSU K.K. (72) JIROU WATANABE(3)
(51) Int. Cl.³ G03C1/52,G03C1/76

PURPOSE: To obtain a recording body for printing, marking, etc. with superior wear resistance, weather resistance, water resistance and indelibility by forming a permeable layer having a porous structure on a plastic substrate and a heat developable diazo type recording layer in the permeable layer.

CONSTITUTION: A recording material forming the recording layer of a heat developable diazo type recording body is composed of a diazonium double salt compound or a diazonium sulfonate compound, a coupling agent, an acid stabilizer, an antioxidant and a water-insoluble developer. To the composition may be added a high molecular binder. The heat developer is the water insoluble salt of polybasic aliphatic acid or trichloroacetic acid and higher aliphatic amine represented by the general formula (where R₁ is 12~18C alkyl, R₂ is 12~18C alkyl, methyl or H, and R₃ is methyl or H) or the water-insoluble salt of aliphatic dicarboxylic acid and amino-1,3,5-triazine. A liq. permeable layer having a porous structure is formed on a plastic substrate using resin contg. uniformly dispersed and bound fine particles of inorg. or org. pigment, and a coating soln. contg. said recording material is applied to the permeable layer and allowed to permeate into the layer.

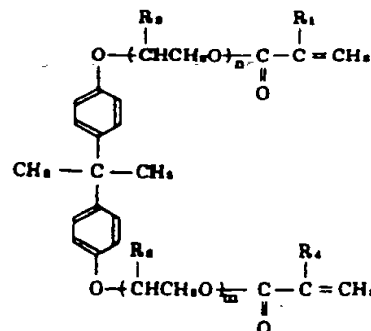


(54) **PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION LAMINATE**

(11) 58-1142 (A) (43) 6.1.1983 (19) JP
(21) Appl. No. 56-99254 (22) 25.6.1981
(71) HITACHI KASEI KOGYO K.K. (72) HAJIME KAKUMARU(1)
(51) Int. Cl.³ G03C1/68,C08F2/48,C08F291/00,C08F299/00,G03F7/10

PURPOSE: To obtain an alkali development type photosensitive film used in the manufacture of a printed wiring board, etc. and provided with superior plating resistance, etching soln. resistance, chemical resistance, high suitability to lamination on a substrate and high developability.

CONSTITUTION: A polymer film is laminated on at least one side of a photosensitive resin composition layer to obtain a photosensitive resin composition laminate. Said photosensitive resin composition layer contains 20~50pts.wt. addition-polymerizable substance such as 2,2'-bis(4-methacryloxypentaethoxyphenyl)propane or 2,2'-bis(4-methacryloxytetraethoxyphenyl)propane represented by formula I (where each of R₁, R₂, R₃ and R₄ is H or CH₃, they may be identical with or different from each other, and each of n and m is a positive integer satisfying n+m=8~12), 0.5~10.0pts.wt. photopolymn. initiator and 40~70pts.wt. linear copolymer having 17~50mol% carboxyl group content, 4~30wt% water absorbency and 30,000~600,000 weight average mol.wt.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—1142

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和58年(1983)1月6日

G 03 C 1/68

8205—2H

発明の数 2

C 08 F 2/48

7102—4 J

審査請求 有

291/00

7167—4 J

299/00

8118—4 J

G 03 F 7/10

7267—2H

(全 13 頁)

⑰ 感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体

⑱ 発明者 林信行

日立市東町四丁目13番1号日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑲ 特 願 昭56—99254

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社

㉑ 出 願 昭56(1981)6月25日

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 発明者 角丸肇

㉓ 代理人 弁理士 若林邦彦

日立市東町四丁目13番1号日立化成工業株式会社茨城研究所内

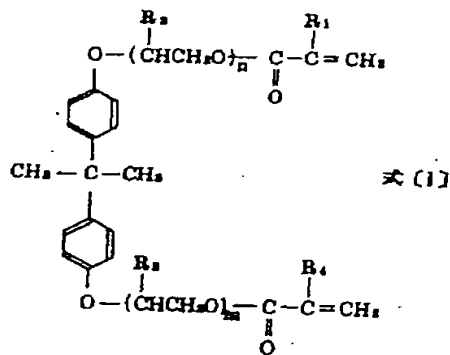
明 細 書

1. 発明の名称

感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体

2. 特許請求の範囲

1.(a) 下記式〔I〕で示される附加重合性物質



(式中 R₁, R₂, R₃ 及び R₄ は H または CH₃ であり、これらは同一であつても相異してもよく、n 及び m は n + m = 8 ~ 12 になるような正の整数である)

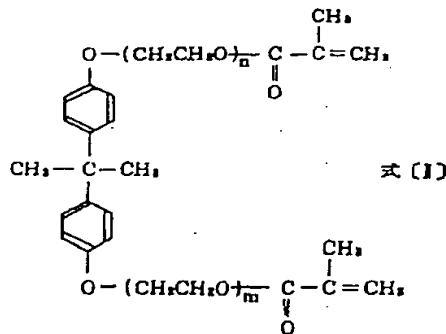
(b) 光重合開始剤

(c) カルボキシル基含有量が 17 ~ 50 モル %、吸水性が 4 ~ 30 重量 %、重量平均分子量が 3 万 ~ 60 万の鎖状共重合体を含有して成る感光性樹脂組成物。

2. 附加重合性物質を 30 ~ 60 重量部とし、その中で式〔I〕で示される附加重合性物質を 20 ~ 50 重量部、光重合開始剤を 0.5 ~ 10.0 重量部、鎖状共重合体を 40 ~ 70 重量部含有して成る特許請求の範囲第 1 項記載の感光性樹脂組成物。

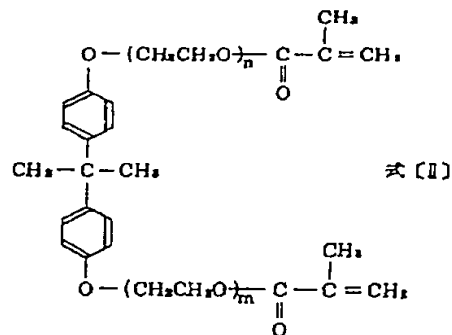
3. 附加重合性物質が、式〔I〕で示される化合物である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の感光性樹脂組成物。

以下余白



(式中、 n 及び m は、 $n+m=10$ になるような正の整数である)

- 4.(a) 附加重合性物質として式 [I] で示される化合物を 25~35 重量部及び p' -メタクリロイルオキシエチル- γ -クロル- β -ヒドロキシプロピル- α -フタレート を 5~15 重量部



(式中、 n 及び m は $n+m=10$ になるような正の整数である)

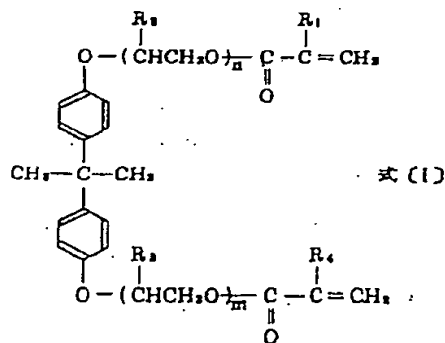
- (b) 光重合開始剤を 0.5~10.0 重量部
(c) カルボキシル含有量が 17~50 モル %、吸水率が 4~30 重量 %、重量平均分子量が 3 万~60 万の線状共重合体を 40~70 重量部

を含有してなる特許請求の範囲第 1 項記載の感光性樹脂組成物。

5. さらにラジカル重合抑制剤及び着色物質を含有して成る特許請求の範囲第 1 項、第 2 項、

- 第 3 項または第 4 項記載の感光性樹脂組成物。
6. 感光性樹脂組成物層の少なくとも、一方の面に重合体フィルムを積層して成る感光性樹脂組成物積層体において該感光性樹脂組成物層が、

- (a) 下記式 [I] で示される附加重合性物質



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は H または CH_3 であり、これらは同一であつても相異してもよく、 n 及び m は $n+m=8\sim12$ になるような正の整数である)

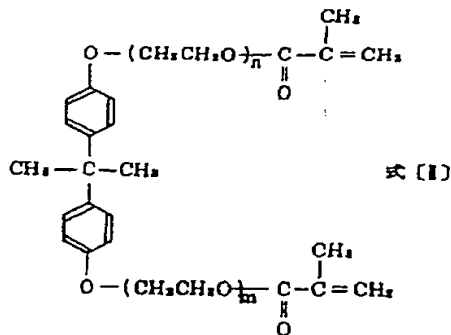
- (b) 光重合開始剤

- (c) カルボキシル基含有量が 17~50 モル %、吸水率が 4~30 重量 %、重量平均分子量が 3 万~60 万の線状共重合体を含有する感光性樹脂組成物層である感光性樹脂組成物積層体。

7. 感光性樹脂組成物層が附加重合性物質を 30~60 重量部とし、その中で式 [I] で示される附加重合性物質を 20~50 重量部、光重合開始剤を 0.5~10.0 重量部、線状共重合体を 40~70 重量部含有する感光性樹脂組成物層である特許請求の範囲第 6 項記載の感光性樹脂組成物積層体。

8. 附加重合性物質が式 [II] で示される化合物である特許請求の範囲第 6 項または第 7 項記載の感光性樹脂組成物積層体。

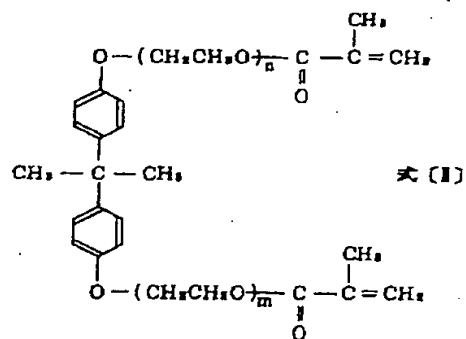
以下余白



(式中、 n 及び m は $n+m=10$ になるような正の整数である)

9. 感光性樹脂組成物層の少なくとも、一方の面に重合体フィルムを積層して成る感光性樹脂組成物積層体において該感光性樹脂組成物層が、

- (a) 式 [I] で示される化合物を 25~35 重量部及び β' -メタクリロイルオキシエチル- γ -クロル- β -ヒドロキシプロピル- α -ブタレート 5~15 重量部



(式中、 n 及び m は $n+m=10$ になるような正の整数である)

- (b) 光重合開始剤を 0.5~10.0 重量部
(c) カルバキシル基含有量が 17~50 モル%, 吸水率が 4~30 重量%, 重量平均分子量が 3 万~60 万の線状共重合体を 40~70 重量部

を含有する感光性樹脂組成物層である特許請求の範囲第 6 項記載の感光性樹脂組成物積層体。

10. 感光性樹脂組成物層の中に、さらにフジカ

重合抑制剤及び着色物質を含有して成る特許請求の範囲第 6 項、第 7 項、第 8 項または第 9 項記載の感光性樹脂組成物積層体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体に関し、更に詳しくはアルカリ性水溶液によつて現像可能な感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体に関する。

感光性樹脂組成物から形成されるフォトレジストは、印刷記録板を製造する際などに使用されている。これら感光性樹脂組成物は、従来、印刷記録板用基板（以下単に基板と言う）に溶剤を含有した液体皮膜として塗布され次いで、加熱乾燥によつて含有溶剤が除かれ乾燥皮膜とされ、その後活性光に画像的に露光され現像されてフォトレジスト像とされる。

しかし近年、その低作業性、大気汚染性、低歩留りを改善するためにフレキシブルな 3 層積層体、即ち、支持フィルム層、乾燥された感光性樹脂組成物層（以下単に感光層と言う）、保

護フィルム層からなる感光性樹脂組成物積層体（以下単に感光性フィルムと言う）が用いられるようになってきた。感光性樹脂組成物としては、未露光部がアルカリ水溶液によつて除去（現像）される所謂アルカリ現像型と有機溶剤によつて除去（現像）される所謂溶剤現像型の両者が知られている。

アルカリ現像型感光性フィルムの使用方法是感光性フィルムから保護フィルム層を取り除いて感光層と支持フィルム層の 2 層からなる積層体にした後その感光層が基板に接するように加熱圧着（ラミネート）する。次いでネガフィルム等を用いて画像的に露光を行なった後、アルカリ水溶液を用いて未露光部を除去（現像）しフォトレジスト像を形成する。この形成されたフォトレジスト像をマスクとして基板の金属表面をエッチングあるいはメッキによる処理を行ない次いでフォトレジスト像を現像液よりは更に強アルカリ性の水溶液を用いて剝離し、印刷記録板等が製造される。

上記工程中、基板の金属表面のエッチングあるいはメッキによる処理に対してフォトレジスト像は、マスクとして十分な耐性を有していなければならないことは、当然なことである。エッチング処理は、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸アンモニウムなどの水溶液を用いて基板の表面層をなしている金属（通常は銅）を除去する工程である。またメッキ処理に用いるメッキ液の種類は数多くあるが、アルカリ現像型感光性フィルムの場合、用いられるメッキ液は通常酸性メッキ液である。半田メッキあるいは硫酸銅メッキと半田メッキの組み合わせを用いてフォトレジスト像でマスクされていない金属表面がメッキされる。

メッキは、いずれも高濃度の薬品溶液中で電流を流すので、エッチング処理と比較して、かなりきびしい処理といえる。

この種のアルカリ現像型感光性フィルムは、特開昭52-94388号公報、特開昭52-130701号公報、特開昭53-128688

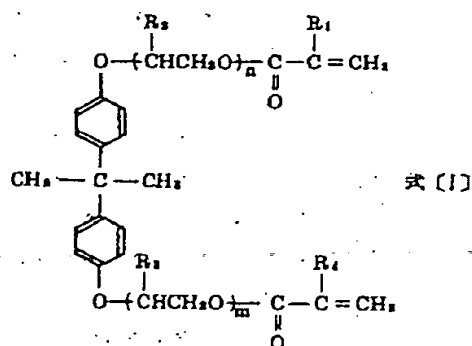
号公報、特開昭50-147323号公報等に開示されている。しかしながら、これら従来のアルカリ現像型感光性フィルムから得られるフォトレジスト像は耐電気メッキ性が十分でないという欠点があつた。即ち、硫酸銅メッキ液及びホウフッ化水素酸の濃度が低い半田メッキ液での電気メッキには耐え得るが、ホウフッ化水素酸の濃度が350g/lを越える一般用半田メッキ液に対しては耐性が乏しく、そのような半田メッキによりレジスト膜のはがれ、持ち上り、半田メッキのもぐり（レジストの下に半田メッキが析出する現象）が発生する。ホウフッ化水素酸の濃度は、最も一般的と言われる半田メッキ液の場合、350g/l～500g/lの範囲で使用され、そのような範囲内において粒子の密な共晶ハンダを得るための液を安定に管理できるとされている。

我々は、このような従来の問題点を改善するために鋭意研究の結果、優れた耐メッキ性、耐エッチング液性、耐薬品性を有し、かつ、その

他アルカリ現像型感光性フィルムの特性（例えば基板とのラミネート性、現像性）を満足する感光性樹脂組成物を見出し、本発明に至つた。本発明によつて耐メッキ性が優れ、かつ、耐エッチング液性、耐薬品性、基板との良好なラミネート性、良好な現像性を有するアルカリ現像型感光性フィルムを提供するものである。

即ち、本発明は

(a) 下記式〔I〕で示される附加重合性物質



（式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はHまたはCH₃であり、これらは同一であつても相異しても

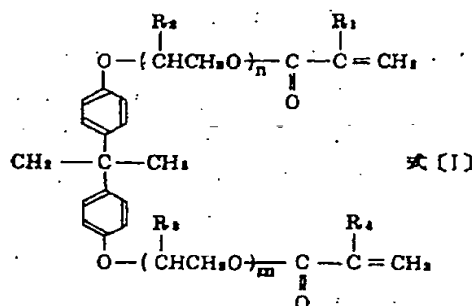
よく、n及びmはn+m=8～12になるような正の整数である）

(b) 光重合開始剤

(c) カルボキシル基含有量が17～50モル％、吸水率が4～30重量％、重量平均分子量が3万～60万の線状共重合体を含有してなる感光性樹脂組成物に調する。

さらに、本発明は、感光性樹脂組成物層の少なくとも、一方の面に重合体フィルムを積層して成る感光性樹脂組成物積層体において該感光性樹脂組成物層が

(a) 下記式〔I〕で示される附加重合性物質



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はHまたは CH_3 であり、これらは同一であつても相異してもよく、 n 及び m は $n+m=8\sim 12$ になるような正の整数^{であつた})

(b) 光重合開始剤

(c) カルボキシル基含有量が17～50モル%

脱水率が4～30重量%、重量平均分子量が3万～60万の線状共重合体

を含有する感光性樹脂組成物層である感光性樹脂組成物被覆層に調する。

本発明の感光層には、式〔I〕で示される附加重合性物質が含有され、 n 及び m は $n+m=8\sim 12$ になるような正の整数である。

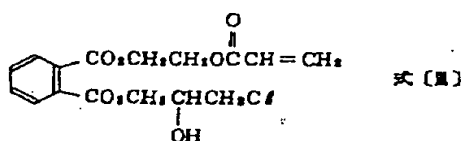
式〔I〕で示される附加重合性物質としては、2,2'ビス(4-メタクリロキシベンチエニル)プロパン、2,2'ビス(4-アクリロキシベンチエニル)プロパン、2,2'ビス(4-メタクリロキシテトラエニル)プロパン等があり、市販品としては例えばBPE-10(新中村化学工業株式会社製商品

名)がある。

式〔I〕で示される附加重合性物質は、単一の化合物として用いてもよいが、2種以上の化合物の混合物として使用してもよい。 $n+m$ が7以下の場合は、カルボキシル基含有線状共重合体との相溶性が低下し、基板に感光性フィルムをラミネートした膜はがれやすい。また $n+m$ が13以上の場合は、系の親水性が増加し、現像時にレジスト像がはがれやすく、また耐半田メッキ性も低下する。式〔I〕で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質を含有してもよい。式〔I〕で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質としては、末端エチレン性不飽和基を少なくとも1個有し、常圧において200℃以上の沸点を有する、液状附加重合性物質であればよく、その例としては、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られるもの、例えば、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(アクリレート又はメタクリレートを示す。以下同じ)、ポリエ

テングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2～14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2～14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、式〔I〕で示される附加重合性物質で $n+m=2\sim 7$ の化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られるもの、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等、多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば β -ヒドロキシエナル(メタ)アクリレート等とのエス

テル化物などがある。また、特に好ましい化合物としては、式〔II〕で示される γ -メタクリロイルオキシエナル- α -クロル- β -ヒドロキシプロピル- α -フタレートがあげられる。



式〔I〕で示される附加重合性物質及びそれ以外の附加重合性物を合わせた附加重合性物質の全量は30～60重量部が好ましく、より好ましくは40～50重量部である。30重量部未満の場合は感光層は可とう性に乏しくラミネート時に基板からはがれやすい。また60重量部より多い場合は感光層は軟化しコールドフローを起す。附加重合性物質を30～60重量部としたとき式〔I〕で示される附加重合性物質の量を20～50重量部の範囲とすることが好ましく、より好ましくは25～35重量部の範囲とされる。

そして式〔1〕で示される附加重合性物質以外の物質を併用する場合は、その量は15重量部以下の範囲とされる。この理由は式〔1〕で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質の量がこれより多くなると量に伴って耐半田メツキ性が低下するからである。

前記式〔1〕で示される附加重合性物質と併用した場合は、式〔1〕の附加重合性物質が25～35重量部に対し、式〔2〕で示される附加重合性物質が5～15重量部で併用した場合、優れた耐メツキ性を保持しつつ、解像度が向上する点で好ましい結果が得られる。式〔1〕で示される附加重合性物質は、ビスフェノールA構造の部分が半田メツキに優れた耐性を有し、また、 $n+m=8\sim 12$ で規定されるエーテル結合を有することにより、アルカリ現像感光性フィルムとしての特性、特に線状共重合体との相溶性、現像性に優れた結果となる。

本発明における感光層に含有される光重合開始剤は、200℃以下の温度では熱的に活性化

しない物質で、活性光線、例えば紫外線などにより活性化する物質が推奨される。これらの物質としては、置換または非置換の多環キノン類があり、例えば2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフタキノン、9,10-フェナントラキノン、2-メチル-1,4-ナフタキノン、2,3-ジクロロナフタキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノン、7,8,9,10-テトラヒドロナフタセンキノンなどがある。その他の芳香族ケトン、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラケトン〔4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン〕、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'

-ジメチルアミノベンゾフェノンなどがある。他にベンゾイン、ベンゾインエーテル、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどがある。更に2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体と2-メルカプトベンゾキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンなどとの組み合わせも使用できる。

感光層に含有される光重合開始剤の量は、0.5～1.0重量部が好ましく、より好ましくは1.0～5.0重量部である。0.5重量部未満の場合は、感光層に活性光線を照射して硬化させる際、硬化が十分に進行せず、耐性の乏しいフォトレジストを生成する。1.0重量部より多い場合は、感光層の活性光線に対する感度が高すぎるために、解像度が低下したり、安定性が低下したりする欠点を生じる。

本発明になる感光層には、カルボキシル基含

有量が17～50モル％、吸水率が40～30重量％、重量平均分子量が3万～60万の線状共重合体が存在することが必要である。本発明におけるフォトレジスト像の電気メツキへの優れた耐性及びメツキ前処理液などに対する耐性、更には基板との密着性、現像性などの一般特性は、附加重合性物質と線状共重合体の双方によって達成されるものである。

線状共重合体は2種または3種以上の単量体を重合させることによつて得られ、単量体は大きく二つに区分される。第1の単量体は、該線状共重合体に現像性を付与するものであり、不飽和基を1個有するカルボン酸、もしくは酸無水物である。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、クイ皮酸、クロトン酸、プロピオール酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステルなどが用いられる。他に使用すべき第2の単量体は、フォトレジスト像が、耐メツキ性、耐エツティング性を保持するため、又、耐現像液性、可とう性、可塑

性を保持するために選ばれる。

第2の単量体は、不飽和基を1個有するものが使用され、その単量体への20℃における水の溶解性が2重量%以下であるようなものが好ましいが2重量%を超えるような親水性の単量体を少量用いても生成された線状共重合体の吸水率が前述した範囲であれば差しつかえない。第2の単量体の分子量は300以下が好ましく、それより分子量が大きい単量体を使用すると現像性が損なわれる。第2の単量体の例としてはアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート；ビニルアルコールのエステル類、例えばビニル- α -ブチルエーテル； α -位または芳香族環において置換されている重合可能なステレン誘導体又はステレン等がある。上述の第1の単量体のうち

好ましい単量体は、アクリル酸またはメタクリル酸であり、第2の単量体のうち好ましい単量体は、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである。

本発明における線状共重合体は、上記の第1の単量体と第2の単量体を共重合して得られる。第1及び第2の単量体は該線状共重合体のカルボキシル基含有量が17〜50モル%であり吸水率が4〜30重量%になるように選ばれる。この場合の吸水率はJIS K 6911に示された規格、即ち、直径 50 ± 1 mm、厚さ 3 ± 0.2 mmの試料を23℃の水に24時間浸漬したときの重量増加率で示される。また、ここでいうカルボキシル基含有量とは線状共重合体に使用される全単量体のモル数に対する前記第1の単量体のモル数の百分率（モル%）をいう。

前記の線状共重合体の種々処理液に対する耐性は、そのカルボキシル基含有量又は吸水率（親水性）の一方によつて一面的に決定されるものではなく、その双方から決定され、各々は

前述した範囲内になければならない。カルボキシル基含有量が17〜50モル%とだけ規定される場合、もし第2の単量体が極端に疎水性の単量体を選ばれて、該線状共重合体の吸水率が4%未満になつた場合には、カルボキシル基含有量が17〜50モル%の範囲内にあつても現像は困難となる。

一方カルボキシル基含有量が17〜50モル%でもつたとしても、その吸水率が前述の範囲の上限を超えた場合には、未露光部の現像性は非常に促進されるが露光部では親水性の限界を超えフォトレジスト像は、その端部（露光部と未露光部の境界）で最も著しく現像液に侵され画像の切れが悪く解像度は低下し又結果的に見掛け上の感光度も低下し、更にはメッキ液、エッチング液に対する耐性が低下し銅腐蝕の現像が起きる。

同様にカルボキシル基の含有量は、現像性の決定要素として重要である。吸水率が前述の範囲内であつてもカルボキシル基含有量が17モ

ル%未満であれば現像はできない。逆にカルボキシル基の含有量が前述の範囲の上限を超えれば吸水率が前述の範囲内であつてもレジスト像の表面光沢はなくなり耐性が低下する。

線状共重合体の分子量はフィルム形成性に付与し、更に第二面的に現像性および処理液に対する耐性を決定する要素である。この分子量の範囲は重量平均分子量に対して3万〜60万でなければならない、好ましくは5万〜30万である。その範囲未満の場合は、フィルム形成性が損なわれ、又現像液を含む処理液に対する耐性が低下する。この範囲を超える場合は、フィルム形成性、耐性は非常に良好になるが現像性が低下する。

感光層に含有される線状共重合体の量は、40〜70重量部が好ましく、より好ましくは50〜60重量部である。40重量部未満の場合は、感光層は軟化して、保存時にコールドフローが発生する。また、70重量部より多い場合は、感光層は脆くなり、ラミネート時にはがれやす

くなる。一般的に加熱工程中、及び保存中に於ける熱重合を防止するために、感光層にラジカル重合抑制剤を含有せしめることは好ましいことである。かかるラジカル重合抑制剤としては、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフタルアミン、フェノチアジン、ビリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルキノン、クロラニル、アリアルフォスファイト等が用いられるが200℃以下で低揮発性であることが好ましく、そのようなものとしてアルキル置換ハイドロキノン、tertiaryブチルカテコール、塩化第1銅、2,6-ジ-tertiaryブチルp-クレゾール、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等がある。

前述感光層の中には染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。着色物質はフォトレジストとしての特性に影響を与えずに、又200℃以下の温度では分解、揮発しないものが好ましい。

好ましくは10~30μmである。又これらのフィルムの一つは感光層の支持フィルムとして他は該感光層の保護フィルムとして該感光層の両面に積層しても良い。

感光性樹脂組成物積層体、即ち感光性フィルムとするには、まずかかる感光性樹脂組成物を溶剤に均一に溶解する。溶剤は該感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であれば何れでも良く1種または数種の溶剤を使用しても良い。溶剤としては例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロルメタン、クロロホルム、メチルアルコール、エチルアルコール等の一般的な溶剤が用いられる。次いで溶液状となつた感光性樹脂組成物を前述した支持フィルム層としての重合体フィルム上に均一に塗布した後、加熱及び/または熱風吹き付けにより溶剤を除去し乾燥皮膜とする。乾燥皮膜の厚さは通常の厚さとされ、特に制限はなく、10~100μmが適当であり、好ましくは20~60μm

使用し得る着色剤としては、例えば、フクリン、オーラミン塩基、カルコシドグリーンS、パラマジエンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、ペイシツタブルー20、アイオジニンググリーン、ナイトグリーンB、トリパロサン、ニューマジエンタ、アシッドバイオレットBRH、レッドバイオレットRS、ニューメチレンブルーGG等がある。

更に前記感光層の中には、可塑剤、接着促進剤等の添加物を添加しても良い。

感光層の少なくとも一方の面に積層される重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンからなるフィルムがありポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これらは、後に感光層から除去可能でなくてはならないので、除去が不可能となるような材質であつたり表面処理が施されてあつてはならない。これらのフィルムの厚さは5~100μmが適当であり、

である。

感光層と重合体フィルムの2層から成る感光性フィルムは、そのまま、あるいは感光層の他の面に保護フィルムを更に積層し、ロール状に巻きとつて貯蔵される。

フォトレジスト画像の製造においては、前記保護フィルムが存在しているのなら、それを除去した後、感光層を加熱しながら基板に対して圧着されることによつてラミネートされる。ラミネートされる表面は、通常好ましくは、金属面であるが特に制限はない。感光層を加熱する温度(ラミネート温度)によつて基板の加熱は不必要であるが、勿論、更にラミネート性を向上させるために加熱を行なつても良い。

本発明の感光性フィルムは、従来の感光性フィルムのラミネート温度(90~130℃)でラミネートした場合には、従来の感光性フィルムより成分の蒸発飛散量が極端に少ない。又、従来の感光性フィルムでは使用に耐えなかつた150~180℃の高いラミネート温度で使用

した場合でも感度飛数は少なく、又、特性が損なわれることがない。

本発明の感光性フィルムではラミネート厚度を高値にすることによって基板加熱の省略も可能である。

ラミネートが完了した感光層は、次いでネガフィルムあるいはポジフィルムを用いて活性光に画像的に露光される。その際、感光層上に存在する重合体フィルムが透明であれば、そのまま露光しても良い。不透明であるならば、当然除去する必要がある。感光層の保護といつた面から重合体フィルムが透明であり、その重合体フィルムを露光させたまま、それを通して露光するのが好ましい。活性光は公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアークその他から発生される光が用いられる。感光層に含まれる光開始剤の感受性は、通常紫外線領域において最大であるので、その場合は、活性光源は、紫外線を有効に放射するものにすべきである。勿論、光開始剤が可視光

光源に感受するもの例えば R10-フェナンスレンキノン等であるならば、活性光としては可視光が用いられ、その光源は上述のものでも良いし、写真用フラッド電球、太陽ランプ等も用いられる。露光後、感光層上に、もし重合体フィルムが存在しているのであれば、それを除去して、アルカリ水溶液を用い、既知の方法、例えば、スプレー、振動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により未露光部を除去することによって現像する。アルカリ水溶液の塩基としては、水酸化アルカリ、即ち、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの水酸化物；炭酸アルカリ、即ち、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの炭酸塩および重炭酸塩；アルカリ金属、リン酸塩、例えば、リン酸カリウムまたはリン酸ナトリウム；アルカリ金属ピロリン酸塩、例えば、ピロリン酸ナトリウムまたはピロリン酸カリウム等が例示でき、特に炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。現像に用いる 1~3 重量% のアルカリ水溶液の pH は、好ましくは、9~11

の間であり、またその濃度は、感光層の現像性に合わせて調整し得る。該アルカリ水溶液中には、界面活性剤、消泡剤または現像を促進させるための少量の有機溶剤を混入せしめても良い。

更に印刷配線板製造においては、現像されたフォトレジスト画像をマスクとして、露出している基板の表面をエッチングまたはメッキにより、既知の方法で処理する。その後、フォトレジスト画像は通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりは更に強アルカリ性の水溶液で剥離されるが、そのことについては特に制限はない。強アルカリ性の水溶液としては、例えば 2~10 重量% の水酸化ナトリウム等が用いられる。

本発明を以下の実施例によつて更に詳しく説明する。とこでもは重量%を示す。

実施例 1

溶液 A 及び溶液 A' を 2.5 mm 厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約 8 分間乾燥した。感光層の乾燥後の厚さは約 2.5 μm であった。感

光層の上（ポリエチレンテレフタレートフィルムと接していない表面上）には、保護フィルムとしてポリエチレンフィルムを張り合わせた。溶液 A から得られる感光性フィルム（F A とする）は、本発明の実施例を示し、溶液 A' から得られる感光性フィルム（F A' とする）は、比較例（本発明と附加重合性物質が異なる）を示す。

溶液 A

メチルメタクリレート 60%, メタクリル酸 20%, 2-エチルヘキシルアクリレート 20% の共重合体 (*1)

式 (I) に示す附加重合性物質（新中村化学工業株式会社製販 BPE-10）

2-エチルアントラキノン 2.5%

2,2'-メチレンビス(4-エチル-5-ノルブチルフェノール) 0.6%

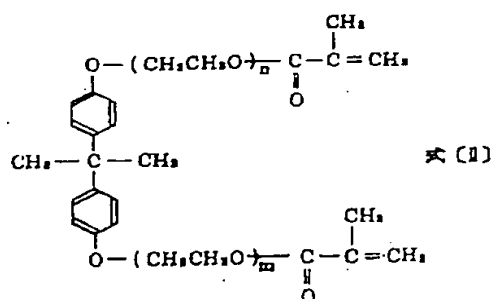
ビタトリアピアブルー 0.09%

エチルセロソルブ 13.0%

メチルエチルケトン 1.0%

クロロホルム 1.0%

(*1) $\left(\begin{array}{l} \text{カルボキシル基含有量} \\ \text{吸 水 率} \\ \text{重合平均分子量} \end{array} \right) \begin{array}{l} 2.3 \text{ モル\%} \\ 7\% \\ \text{約 8 万} \end{array}$



(式中、 n 及び m は、 $n+m=10$ になるような正の整数)

溶液 A'

メチルメタクリレート 80 重、メタクリル酸 20 重、2-エチルヘキシルアクリレート 20 重の共重合体 (溶液 A と同様)	52 重
ナトリウムエチレングリコールジメタクリレート (新中村化学工業株式会社製商標 A-4G)	35 重
2-エチルアントラキノン	25 重
2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-1-ブチルフェノール)	0.6 重
ビクトリアビブブルー	0.09 重
エチルセロソルブ	130 重

像性を有し、又、塩化第二鉄水溶液、塩化第二銅水溶液、過硫酸アンモニウム水溶液などの通常のエッチング液に対して十分な耐性を有していた。

表 1 で示されるメッキ工程では、感光性フィルム FA から得られるフォトレジスト像は十分な耐性を有していたにもかかわらず、感光性フィルム FA' から得られるフォトレジスト像は、耐性が乏しく半田メッキ後、レジスト膜のはがれが発生した。

メチルエチルケトン

10 重

クロロホルム

10 重

銅はく(厚さ 35 μm)を両面に積層したガラスエポキシ材である基板(日立化成工業株式会社製、商標 MCL-E-61)の銅表面を 800 のサンドペーパーで研磨し、水洗して空気で乾燥した。次いで、基板を 60 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、その銅表面上にポリエチレンフィルムを除去した感光性フィルム FA と FA' を 160 $^{\circ}\text{C}$ に加熱しながら各々、別々の基板にラミネートした。感光層と基板との張りつき性は双方の試料とも良好であった。これら基板にネガフィルムを使用して、3 kW の高圧水銀灯(オーク製作所製、商標 フェニックス-3000)で 10 秒間 50 cm の距離で露光を行なった。現像は、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去した後、2 重、30 $^{\circ}\text{C}$ の炭酸、ナトリウム水溶液をスプレーすることによつて双方の試料とも約 45 秒間で達成され、良好な現像性を示した。更に双方の感光性フィルムから得られたフォトレジスト像は、線幅 80 μm まで解像できる良好な解

表 1 メッキ工程

順	工程	内 容
①	脱脂	ニユートラクリン 68 (脱脂剤、シツブレ 1 社商標) 67 重、常温 2 分浸漬
②	水洗	常温 60 秒 3 回
③	ソフトエッチング	過硫酸アンモニウム水溶液 250 重/ℓ、常温 90 秒
④	水洗	常温 60 秒
⑤	硫酸浸漬	20 重硫酸 常温 60 秒
⑥	硫酸銅メッキ	硫酸銅 75 重/ℓ 硫酸 (98 重) 190 重/ℓ 試薬塩酸 (36 重) 0.12 cc/ℓ カバークリム PC (ジャパネンロナル社製商標) 5 cc/ℓ 純水 全量 1 ℓ とするための残り 電流密度 2.0 A/dm ² 、常温 60 分
⑦	水洗	常温 60 秒 3 回
⑧	硫酸浸漬	20 重硫酸 常温 60 秒
⑨	水洗	常温 60 秒
⑩	ホウフッ化水素酸浸漬	20 重ホウフッ化水素酸 常温 60 秒
⑪	半田メッキ	ホウ酸 25 重/ℓ ホウフッ化水素酸 400 重/ℓ ホウフッ化鉛 11.5 重/ℓ ホウフッ化錫 23.1 重/ℓ ベプトン 5 重/ℓ 純水 全量 1 ℓ とするための残り 電流密度 1.5 A/dm ² 、常温 18 分
⑫	水洗	常温 60 秒 3 回

実施例2

溶液B及び溶液B'から実施例1と同様の手法で、感光性フィルムFB(溶液Bより得られる感光層の膜厚約25 μ m)及び感光性フィルムFB'(溶液B'より得られる感光層の膜厚約25 μ m)を作成した。感光性フィルムFBは、本発明の実施例を示し感光性フィルムFB'は、比較例(本発明と附加重合性物質が異なる)を示す。

溶液B

メタクリル酸25%、メチルメタクリレート45%、エチルアクリレート30%の共重合体(*2)	52g
実施例1の式[II]に示される附加重合性物質	35g
ベンゾフェノン	25g
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6g
ビクトリアシアブルー	0.14g
エチルセロソルブ	130g
メチルエチルケトン	10g
クロロホルム	10g

(*2) カルボキシル基含有量	28モル%
吸水率	27%
重量平均分子量	約9万

溶液B'

メタクリル酸25%、メチルメタクリレート45%、エチルアクリレート30%の共重合体(溶液Bと同様)	52g
2,2'-ビス(4-メタタリロキシ・ジエトキシフェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製商標BPE-4)	35g
ベンゾフェノン	25g
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6g
ビクトリアシアブルー	0.14g
エチルセロソルブ	130g
メチルエチルケトン	10g
クロロホルム	10g

得られた感光性フィルムFB及びFB'を実施例1と同様にラミネート、露光、現像を行なった。基板との張りつき性を比較すると感光性フィルムFBは良好であつたが、感光性フィルムFB'は、基板から、ひきはがそうとして引張つた際、簡単

にはがれた。次に実施例1に示すようなエンタングメントに対して耐性を調べたが、感光性フィルムFBから形成されたレジスト像は、十分な耐性を有していたが、感光性フィルムFB'から形成されたレジスト像は部分的にはがれ耐性が低いことを示した。更に実施例1の中の表1に示すメッキ工程において耐メッキ性を調べたが、感光性フィルムFBから形成されたレジスト像は十分な耐性を有していたが、感光性フィルムFB'から形成されたレジスト像は大部分がはがれ耐性は全く無かつた。

実施例3

溶液C及び溶液C'を用いて実施例1と同様の手法で、感光性フィルムFC(溶液Cより得られる)及び感光性フィルムFC'(溶液C'より得られる)を作成した。感光性フィルムFCは、本発明の実施例を示し、感光性フィルムFC'は比較例(本発明における線状共重合体のカルボキシル基含有量範囲の下限以下)を示す。感光性フィルムFC及びFC'の感光層の膜厚は、各々23~26 μ mの

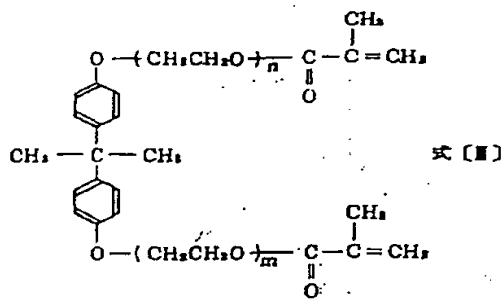
範囲であつた。

溶液C

メタクリル酸25%、メチルメタクリレート53%、ブチルアクリレート22%の共重合体(*3)	52g
式[II]に示される附加重合性物質	35g
ベンゾフェノン	25g
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6g
ビクトリアシアブルー	0.14g
エチルセロソルブ	130g
メチルエチルケトン	10g
クロロホルム	10g

(*3) カルボキシル基含有量	32モル%
吸水率	6%
重量平均分子量	9万

以下空白



(式中、 n 及び m は、 $n+m=12$ になるような正の整数)

溶液 C

メタクリル酸 13%, メチルメタクリレート 82%, エチルアクリレート 25% の共重合体 (*4)	52g
式 [II] に示される附加重合性物質	35g
ベンゾフェノン	25g
4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン	0.6g
ビクトリアシアブルー	0.14g
エチルセロソルブ	130g
メチルエチルケトン	10g
クロロホルム	10g

施例を示し、感光性フィルム F D' は、比較例 (本発明とは、附加重合性物質が異なる) を示す。感光性フィルム F D 及び F D' の感光層の膜厚は、各 $\pm 23 \sim 26 \mu\text{m}$ の範囲であつた。

溶液 D

メタクリル酸 25%, メチルメタクリレート 37%, 2-エチルヘキシルアクリレート 8%, ブチルメタクリレート 30% の共重合体 (*5)	52g
実施例 1 の式 [II] に示される附加重合性物質	30g
4-メタクリロイルオキシエチル- γ -ブチロヒドロキシプロピル- α -フルレート (大阪有機化学工業株式会社商標 MECHPP)	8g
ベンゾフェノン	25g
4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン	0.6g
ビクトリアシアブルー	0.14g
エチルセロソルブ	130g
メチルエチルケトン	10g
クロロホルム	10g

(*5) $\left(\begin{array}{ll} \text{カルボキシル基含有量} & 2.2 \text{ モル\%} \\ \text{吸 水 率} & 6\% \\ \text{重量平均分子量} & 9 \text{ 万} \end{array} \right)$

(*4) $\left(\begin{array}{ll} \text{カルボキシル基含有量} & 1.5 \text{ モル\%} \\ \text{吸 水 率} & 8\% \\ \text{重量平均分子量} & 9 \text{ 万} \end{array} \right)$

実施例 1 と同様にして露光まで行なつた。基板への張りつき性は、感光性フィルム F C, F C' と同様であつた。現像も実施例 1 と同様、ポリエチレンテフタレートフィルムを除去した後、2%, 30℃ の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーすることによつて行なつたが、F C は約 40 秒間で現像が達成され良好な現像性を示した。しかし一方 F C' は 180 秒間スプレーしても現像されず、現像性が不良であつた。F C より形成されたレジスト像のある基板は、更に実施例 1 と同様に耐エッチング液性、耐メッキ性を調べたが十分な耐性を有していた。

実施例 4

溶液 D 及び溶液 D' を用いて実施例 1 と同様の手法で感光性フィルム F D (溶液 D より得られる) 及び感光性フィルム F D' (溶液 D' より得られる) を作成した。感光性フィルム F D は、本発明の実

溶液 D'

メタクリル酸 25%, メチルメタクリレート 37%, 2-エチルヘキシルアクリレート 8%, ブチルメタクリレート 30% の共重合体 (溶液 D と同様)	52g
ポリエチレングリコールジアクリレート, $n=1.4$, (新中村化学工業株式会社製商標 A-14G)	18g
2,2'-ビス (4-メタクリロキシ・ジエトキシフェニル) プロパン (新中村化学工業株式会社製商標 B P E-4)	10g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬株式会社製商標 DPHA)	15g
ベンゾフェノン	25g
4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン	0.6g
ビクトリアシアブルー	0.14g
エチルセロソルブ	130g
メチルエチルケトン	10g
クロロホルム	10g

実施例 1 と同様にして現像を行なつた。基板への張りつき性、現像性、解像度などは感光性フィルム F D と F D' は、ほぼ同様の特性を示した。更に耐エッチング液についても双方の試料とも十分

表2 ホウフツ化水素酸濃度の低い半田メツキ液組成

ホウフツ化水素酸	100g/l
ホウフツ化鉛	18g/l
ホウフツ化錫	99g/l
ユニコンテインブライト底1 *	40g/l
底2 **	60cc/l
ホルマリン	10cc/l
純水	全量1lとする 丸めの残りの量

*、**、光沢剤、石原薬品社製商標

な耐性を有していた。しかしながら実施例1の中
の表1で示されるメツキ工程において感光性フイ
ルムFDから得られるフォトレジスト像は十分な
耐性を有していたが、感光性フィルムFD'から得
られるフォトレジスト像は、耐性が乏しく、半田
メツキ後、レジスト膜のはがれが発生した。感光
性フィルムFD'から得られるフォトレジスト像は、
表2に示すような半田メツキ液、即ち、ホウフツ化
水素酸濃度の低い半田メツキ液では、何ら問題は
なかった。これによつて、本発明における附加重
合性物質を使用した感光性フィルムから得られる
フォトレジスト像は、比較例のフォトレジスト像
と比較して、半田メツキ液中のホウフツ化水素酸
濃度が、はるかに高い場合にも耐性を有すること
を示した。

以上、実施例で詳細に説明した様に、本発明に
なる感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性フ
ィルムは、優れた耐メツキ性を有し、更に基板と
の張りつき性、現像性など他の特性も優れるもの
である。

手続補正書(自発)

昭和56年11月28日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和56年特許第99254号

2 発明の名称

感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体

3 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称

(445) 日立化成工業株式会社

4 代理人

事務所

〒160

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

日立化成工業株式会社内

電話東京345-3111(大代表)

氏名

(7154) 井口士吾 林 邦彦

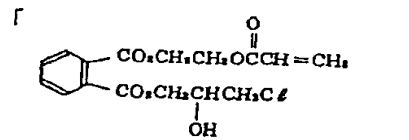
5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

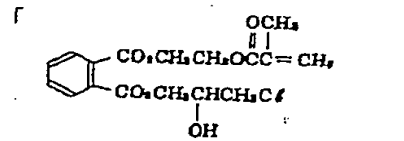
6 補正の内容

- 1) 本発明明細書第18頁第2行に「式(II)」
のを「式(III)」と訂正します。

- 2) 同第18頁第5行に



とあるのを



と訂正します。

- 3) 同第18頁第7行に「附加重合性物」とあ
るのを「附加重合性物質」と訂正します。

- 4) 同第42頁第6行に「式(III)」に示される附
加重合性物質」とあるのを「式(IV)」に示され
る附加重合性物質」と訂正します。

- 5) 同第43頁の上部の式の右に「式(III)」と
あるのを「式(IV)」と訂正します。

- 6) 同第43頁下から8行目に「式(III)」に示
される附加重合性物質」とあるのを「溶液Cの
式(V)」に示される附加重合性物質」と訂正します。

以上